

L7 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 2001-017240 [03] WPIDS

DNC C2001-004947

TI Metallocene catalyst system, useful for the production of polyolefins,  
comprises an organoboron or organoaluminum compound covalently bonded to a  
support..

DC A18 E12

IN BECKER, P; SCHOTTEK, J

PA (TARG) TARGOR GMBH

CYC 92

PI DE 19917985 A1 20001026 (200103)\* 21p

WO 2000062928 A1 20001026 (200103) DE <—

RW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL  
OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

W: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ  
EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK  
LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI  
SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

AU 2000045478 A 20001102 (200107)

ADT DE 19917985 A1 DE 1999-19917985 19990421; WO 2000062928 A1 WO 2000-EP3263  
20000412; AU 2000045478 A AU 2000-45478 20000412

FDT AU 2000045478 A Based on WO 200062928

PRAI DE 1999-19917985 19990421

AN 2001-017240 [03] WPIDS

AB DE 19917985 A UPAB: 20010116

NOVELTY - A novel catalyst system comprises a metallocene, a Lewis base, a  
support and an organo-boron or organo-aluminum compound. The catalyst is  
covalently bonded to the support.

DETAILED DESCRIPTION - A catalyst system contains:

(A) a metallocene,

(B) a Lewis base of formula (1),

(C) a support and

(D) an organo-boron or organo-aluminum compound formed from units of  
formula (2).

The catalyst is covalently bonded to the support.

M1R3R4R5 (1)

((R5)-X-M2(R8)-X-(R7))<sub>k</sub> (2)

R3, R4, R5 = H, 1-20C alkyl, optionally halogenated, 6-40C aryl, optionally halogenated, 7-40C arylalkyl or alkylaryl, or two or three of R3-R5 may combine with each other;

M1 = a Group V element, preferably nitrogen or phosphorus;

R6, R7, R8 = H, halogen, a boron-free 1-40C hydrocarbon, preferably 1-20C alkyl, optionally halogenated, 1-10C alkoxy, 6-20C aryl, optionally halogenated, 6-20C aryloxy, 7-40C arylalkyl or alkylaryl, optionally halogenated or SiR<sub>9</sub>3;

R9 = a boron-free 1-40C hydrocarbon, preferably 1-20C alkyl, optionally halogenated, 1-10C alkoxy or 6-20C aryl, optionally halogenated,

X = a Group IV, V or VIa element or -NH;

M2 = a Group IIIa element; and

k = 1-100.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a process for the production of a polyolefin by polymerization of at least one olefin in the presence of the catalyst system.

USE - The catalyst system is useful for the production of polyolefins. (claimed)

ADVANTAGE - The catalyst system has a high activity and the resulting polymer has good morphology.

Dwg.0/0

\* JICST \* :call cleared by request

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : B01J 31/22, 31/14, C08F 4/642, 110/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/62928 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03263 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. April 2000 (12.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 17 985.9 21. April 1999 (21.04.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, D-60486 Frankfurt (DE). BECKER, Patricia [DE/DE]; Alpenring 39, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE). (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: CATALYST SYSTEM (54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM (57) Abstract The invention relates to a catalyst system that consists of a metallocene, a cocatalyst, a substrate material and optionally another organometallic compound. The catalyst system is advantageously used for the polymerization of olefins. The invention provides a catalyst system that achieves a high catalyst activity and good polymer morphology while dispensing with aluminoxanes such as methyl aluminoxane (MAO) as a cocatalyst. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Metallocen, einem Co-Katalysator, einem Trägermaterial und gegebenenfalls einer weiteren Organometallverbindung. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Hierbei wird auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Co-Katalysator verzichtet und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymorphologie erzielt.			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Katalysatorsystem

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Metallocen, einem Co-Katalysator, einem Trägermaterial und gegebenenfalls einer weiteren Organometallverbindung. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Hierbei wird auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt.

Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283).

MAO als wirksamer Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt werden zu müssen. Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form  $LMX^+ XA^-$  nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP-A-0 520 732 beansprucht.

EP-A-0 558 158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form  $[R_3NH]^+ [B(C_6H_5)_4]^-$  dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B.  $Cp_2ZrMe_2$  liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion  $Cp_2Zr^+(m-C_6H_4)-BPh_3^-$  ab. Das Zr-Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings gebunden und wird über agostische Wasserstoffbindungen stabilisiert.

US-A-5, 348, 299 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form  $[R_3NH]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$  durch Protolyse dargestellt werden. Die C-H-Aktivierung als Folgereaktion unterbleibt dabei.

## 2

EP-A-0 426 637 nutzt ein Verfahren in dem das Lewis-saure  $\text{CPh}_3^+$  Kation zur Abstraktion der Methylgruppe vom Metallzentrum eingesetzt wird. Als schwach koordinierendes Anion fungiert ebenfalls  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ .

5

Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis der oben genannten Borat-Anionen ist in WO 91/09882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brønsted sauren, quaternären Ammonium-Verbindung, mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis-pentafluorphenylborat, auf einem anorganischen Träger, gebildet. Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminium-Verbindung modifiziert.

Nachteil dieses Trägerungsverfahrens ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten Metallocens durch Physisorption an dem Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweisen homogen verlaufenden Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers zur Folge hat. Im WO96/04319 wird ein Katalysatorsystem beschrieben, in welchem der Cokatalysator kovalent an das Trägermaterial gebunden ist. Dieses Katalysatorsystem weist jedoch eine geringe Polymerisationsaktivität auf, zudem kann die hohe Empfindlichkeit der geträgerten kationischen Metallocen-Katalysatoren zu Problemen bei der Einschleusung in das Polymerisationssystem führen.

35

Es war daher wünschenswert ein Katalysatorsystem zu entwickeln, das wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor bereits aktiviert ist oder erst im Polymerisationsautoklav aktiviert wird. Die Aufgabe bestand darin ein Katalysatorsystem zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten und eine gute Polymormorphologie garantiert. Zudem war ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysatorsystems zu entwickeln, das es ermöglicht die Aktivierung des Katalysatorsystems wahlweise vor dem Einschleusen oder aber erst im Polymerisationsautoklav durchzuführen.

45 Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem und ein Verfahren zur Herstellung von diesem. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfin-

3

zungsgemäßen Katalysatorsystems in der Herstellung von Polyolefinen, sowie ein entsprechenden Polymerisationsverfahren.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

5

A) mindestens ein Metallocen,

B) mindestens eine Lewis Base der Formel I

10



(I)

worin

15

$R^3, R^4, R^5$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{20}$  Alkyl-,  $C_1-C_{20}$  Halogenalkyl-,  $C_6-C_{40}$  Aryl-,  $C_6-C_{40}$  Halogenaryl-,  $C_7-C_{40}$  Alkylaryl- oder  $C_7-C_{40}$  Arylalkyl-Gruppe ist und zwei Reste oder alle drei Reste  $R^3, R^4$  und  $R^5$  über  $C_2-C_{20}$  Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können,

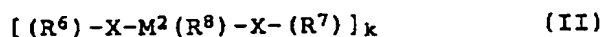
20

$M^1$  ist ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Stickstoff oder Phosphor

25 C) mindestens einen Träger

D) und mindestens eine Organobor- oder Organoaluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II

30



worin

35

$R^6, R^7$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_1-C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6-C_{20}$ -Aryl,  $C_6-C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6-C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7-C_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_7-C_{40}$ -Halogenalkylaryl oder eine  $SiR_3^9$ -Gruppe bedeutet,

40

wobei  $R^9$  eine borfreie  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_1-C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6-C_{20}$ -Aryl,  $C_6-C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6-C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7-C_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_7-C_{40}$ -Halogenalkylaryl sein kann,

45

## 4

- $R^8$  kann gleich oder verschieden zu  $R^6$  und  $R^7$ , ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_1-C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6-C_{20}$ -Aryl,  $C_6-C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6-C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7-C_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_7-C_{40}$ -Halogenalkylaryl oder eine  $OSi(R^9)_3$ -Gruppe bedeutet,
- 5
- $X$  gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV, V oder VIA des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe bedeutet,
- 10
- $M^2$  ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der Elemente bedeutet und
- 15
- $k$  eine natürliche Zahl von 1 bis 100 bedeutet

aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist.

- 20 Die Verbindungen der Formel (II) können als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Der Index  $k$  ist das Ergebnis Lewis Säure-Base Wechselwirkungen der erfindungsgemäßen chemischen Verbindung der Formel (II), wobei diese untereinander Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden.

- 25 Zudem sind besonders bevorzugt Verbindungen in denen  $M^2$  Aluminium oder Bor ist.

- Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Triethylamin, Triisopropylamin, Triisobutylamin, Tri(*n*-butyl)amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Dicyclohexylamin, Pyridin, Pyrazin, Triphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin.
- 30

- 35 Bevorzugte kokatalytisch wirkende chemische Verbindung der Formel (II), sind Verbindungen in denen  $X$  ein Sauerstoff Atom oder eine NH-Gruppe ist und die Reste  $R^6$  und  $R^7$  ein borffreier  $C_1-C_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert, bevorzugt perhalogeniert, sein kann, insbesondere
- 40 eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte  $C_1-C_{30}$ -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte  $C_6-C_{30}$ -Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-,
- 45 nyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für  $R^6$  und  $R^7$  sind Reste wie Phenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopro-



## 5

pyl-, Butyl-, Toly-, Biphenyl oder 2,3-Dimethyl-phenyl. Besonders bevorzugt für R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, Biphenyl, Bisphenylmethylen, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 4-(trifluor-methyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl-, Bis(pentafluorophenyl)methylen und 4-Methyl-phenyl.

R<sup>8</sup> ist besonders bevorzugt ein borfreier C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert, bevorzugt perhalogeniert, sein kann, insbesondere eine  
10 halogenierte, insbesondere perhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl, Heptachlornaphthyl-, Heptafluornaphthyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-,  
15 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R<sup>8</sup> sind Reste wie Phenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly-, Biphenyl oder 2,3-Dimethyl-phenyl. Besonders bevorzugt für R<sup>3</sup> sind die Reste Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-Pentafluorphenyl-, Phenyl-, Biphenyl, Bisphenylmethylen, 3,5-bis(trifluor-methyl)phenyl-, 4-(trifluor-methyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl-, Bis(penta-fluorophenyl)methylen und 4-Methyl-phenyl.  
20

Ganz besonders bevorzugte kokatalytisch wirkende chemische Verbindungen der Formel (II) sind solche, in denen X für Sauerstoff, Schwefel oder eine NH-Gruppe, M<sup>2</sup> für Aluminium oder Bor steht.

Nicht einschränkende Beispiele zur Verdeutlichung der Formel II (können auch unfluoriert sein):

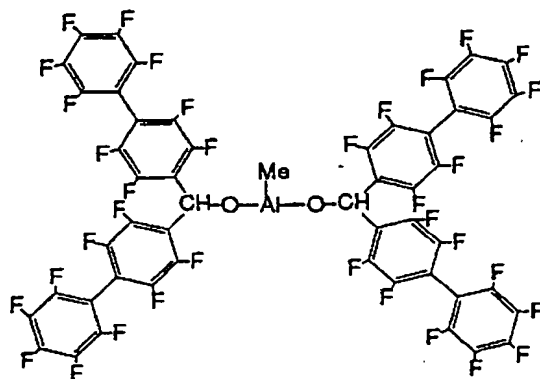
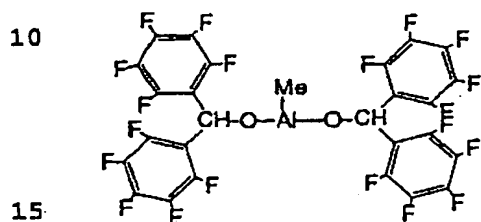
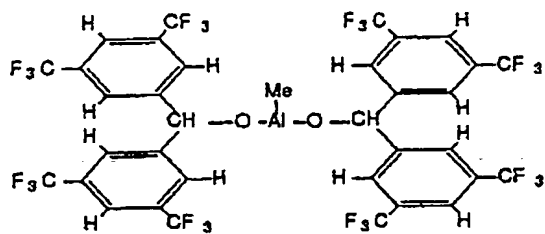
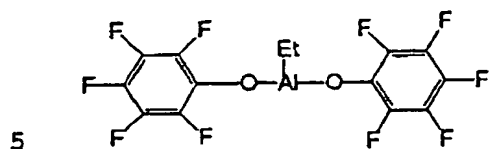
30

35

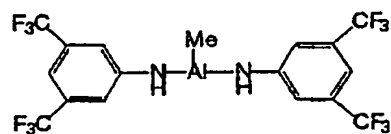
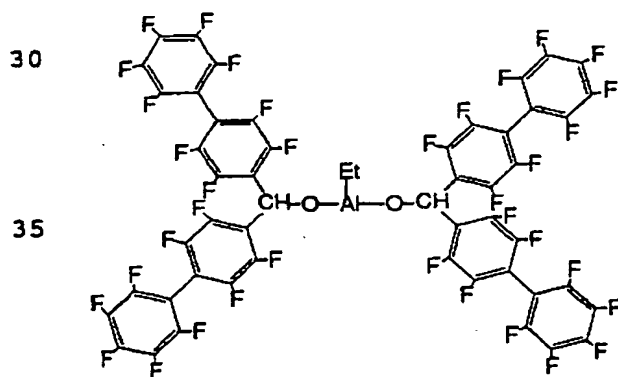
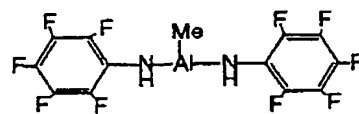
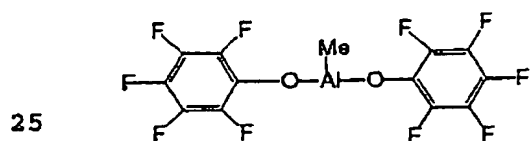
40

45

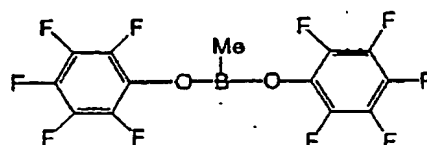
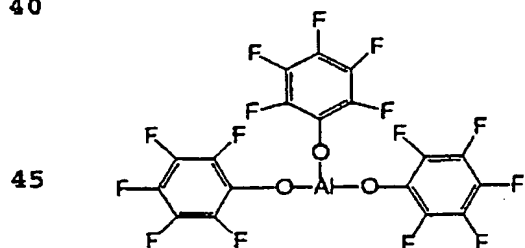
6

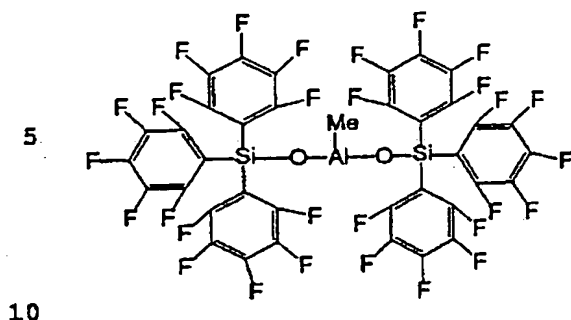


20



45





Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oder B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden

betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

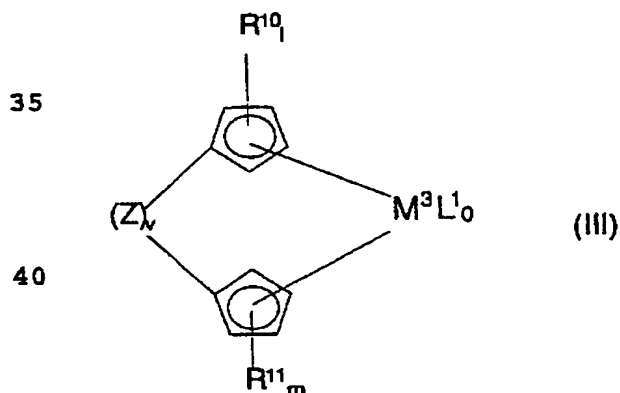
Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führt. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Die erfindungsgemäßen chemischen Verbindungen der Formel (I) können zusammen mit einer Organometallübergangsverbindung als Katalysatorsystem verwendet werden. Als Organometallübergangsverbindung werden z.B. Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können

z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0 129 368, EP-A-0 561 479, EP-A-0 545 304 und EP-A-0 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-A-0 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie beispielsweise in EP-A-0 632 063 beschrieben,  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0 659 758 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben. Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. Und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B.  $Ni^{2+}$  oder  $Pd^{2+}$  Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und , Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B.  $Co^{2+}$  oder  $Fe^{2+}$  Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (III),



45 worin

- M<sup>3</sup> ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,
- R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  
 5 Si(R<sup>12</sup>)<sub>3</sub> sind, worin R<sup>12</sup> gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl,  
 10 oder R<sup>10</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl oder  
 15 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R<sup>10</sup> können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R<sup>10</sup> und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 20 R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder Si(R<sup>12</sup>)<sub>3</sub> sind, worin R<sup>12</sup> gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy,  
 25 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, oder R<sup>11</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl,  
 30 C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylheteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylheteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl oder  
 35 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R<sup>11</sup> können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R<sup>11</sup> und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 1 gleich 5 für v = 0, und 1 gleich 4 für v = 1 ist,  
 40 m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,
- L<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder  
 45 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, ein Halogenatom, oder OR<sup>16</sup>, SR<sup>16</sup>, OSi(R<sup>16</sup>)<sub>3</sub>, Si(R<sup>16</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub> oder N(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub> bedeuten, worin R<sup>16</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkylgruppe, eine halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Al-

## 11

kylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Arylgruppe oder eine halogenierte C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Arylgruppe sind, oder L<sup>1</sup> sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

- o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
- Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M<sup>4</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, worin M<sup>4</sup> Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, CH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ge, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Si, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder 2,2'-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R<sup>10</sup> und/oder R<sup>11</sup> ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (III), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (III) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

12

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid



## 13

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-acenaphth-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-5-isobutyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis (2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 1,4-Butandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 1,2-Ethandiylbis (2,4,7-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45 1,4-Butandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

## 14

[4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

5 [4-( $\eta^5$ -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

[4-( $\eta^5$ -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

10 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

[4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

15 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium

20 [4-( $\eta^5$ -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-( $\eta^5$ -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

25 4-( $\eta^5$ -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-( $\eta^5$ -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

30 4-( $\eta^5$ -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

35 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

(Tertbutylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan

40 (Methylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

(Methylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan

15

(Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

5

Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

10 Tetrachloro-[1-[bis( $\eta^5$ -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- $\eta^5$ -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium

15 Tetrachloro-[2-[bis( $\eta^5$ -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-( $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium

Tetrachloro-[1-[bis( $\eta^5$ -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-( $\eta^5$ -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-( $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium

20

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

16

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

15

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdiethyl

30

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) titandichlorid

45

17

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

40

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

18

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

19

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

40

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl

45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl

## 20

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

10 Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanidichlorid

Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl

30 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl

Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

35 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl

40 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)

45



## 21

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titan-  
bis(dimethylamid)

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zir-  
5 koniumdichlorid

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)haf-  
niumdichlorid

10 Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zir-  
koniumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)  
zirkoniumdichlorid

15 Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)  
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-  
20 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-  
phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-  
phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-me-  
thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-me-  
thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-  
35 thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-me-  
thylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-me-  
thylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-me-  
thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 22

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 23

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 24

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 25

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 26

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 27

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45



## 29

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 30

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 31

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 32

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

33

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid.

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 34

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 35

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

## 36

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45



## 37

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 38

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Ethyliden(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylgermyldiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

## 40

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butyl-naphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phosphapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Diphenylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methylphenylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Methyliden (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylmethyliden (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Diphenylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Diphenylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

41

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl)  
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl)  
5 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid  
20

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid  
35

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 42

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

45

43

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

## 44

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

45



## 45

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-5 indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid

## 46

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

5

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

25

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

## 47

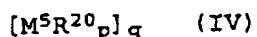
Des weiteren sind die Metallocene, bei denen das Zirkoniumfragment "-zirkonium-dichlorid" die Bedeutungen

- Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)  
5 Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)  
10 Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)  
15 Zirkonium-monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)  
20 Zirkonium-monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-monophenolat  
25 Zirkonium-monochloro-mono-(2-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(3-methylphenolat)  
30 Zirkonium-monochloro-mono-(4-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2-ethylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(3-ethylphenolat)  
35 Zirkonium-monochloro-mono-(4-ethylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)  
40 Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)  
45 Zirkonium-monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)

## 48

- Zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)  
5 Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)  
10 Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(4-nonylphenolat)  
15 Zirkonium-monochloro-mono-(1-naphtholat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2-naphtholat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2-phenylphenolat)  
20 Zirkonium-monochloro-mono-(tert. butoxid)  
Zirkonium-monochloro-mono-(N-methylanilid)  
25 Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)  
Zirkonium-monochloro-mono-(tert.-butylamid)  
Zirkonium-monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)  
30 Zirkonium-monochloro-mono-methyl  
Zirkonium-monochloro-mono-benzyl  
35 Zirkonium-monochloro-mono-neopentyl, hat, Beispiele für die erfindungsgemäßen Metallocene.  
Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen, die entsprechenden Zirkon- $\eta^4$ -Butadien-Verbindungen, so-  
40 wie die entsprechenden Verbindungen mit 1,2-(1-methyl-ethandiy1)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiy1)- und 1,2(1,2-dimethyl-ethandiy1)-Brücke.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zusätzlich noch eine  
45 Organometallverbindung der Formel (IV)



worin

5  $M^5$  ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, vorzugsweise Lithium, Magnesium und Aluminium, insbesondere Aluminium, ist

10  $R^{20}$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine  $C_1$ - $C_{20}$ - Alkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Aryl-alkyl oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkyl-aryl-Gruppe, bedeutet,

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

15 q eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, enthalten.

Bei den Organometallverbindungen der Formel (IV) handelt es sich ebenfalls um neutrale Lewissäuren.

20 Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (IV) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan, o-Tolylalan.

30

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung einer Lewis Base der Formel (I) und einer Organobor- oder Organoaluminiumverbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallocenverbindungen der Formel (III) und optional einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (IV).

35

40 Die Aktivierung des Katalysatorsystems kann dadurch wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben. Die Zugabe einer weiteren chemischen Verbindung, die als Additiv vor der Polymerisation zugesetzt wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

45

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (IV) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit einer kokatalytisch wirkenden Organobor- oder Aluminiumverbindung, gemäß der Formel (II), umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Lewis-Basen der Formel (I) mit einer oder mehreren kokatalytisch wirksamen Organobor- oder Aluminiumverbindung, gemäß der Formel (II), umgesetzt werden. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4 Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer kokatalytisch wirksamen Verbindung. Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer kokatalytisch wirksamen Verbindung. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Die Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch in jeder anderen Reihenfolge durchgeführt werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (III) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (IV) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vonstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (III) in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (IV), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (III) und einer Organometallverbindung der Formel (IV) beträgt 100 : 1 bis  $10^{-4}$  : 1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1 : 1 bis  $10^{-2}$  : 1. Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zu-

## 51

gabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (III) und einer Organometallverbindung der Formel (IV). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (III) ohne vorherige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (IV) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (III) beträgt vorzugsweise 10g : 1  $\mu$ mol bis 10<sup>-2</sup>g : 1  $\mu$ mol. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (V) zu der kokatalytisch wirkenden chemischen Verbindung der Formel (II) beträgt 100 : 1 bis 10<sup>-4</sup> : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10<sup>-2</sup> : 1.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R-CH=CH-R^{\beta}$  polymerisiert, worin R und  $R^{\beta}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder  $R^{\alpha}$  und  $R^{\beta}$  mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidenornorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Diene, insbesondere

1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

10

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem ein-

15 dosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e)

20 verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z.

25 B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

35 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

40 Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet.

45 Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel,



wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M<sup>1</sup>-Verhältnis klein gewählt werden.

Weiterhin kann beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden, z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Polymers.

Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylthranilsäure, die in DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis<sup>®</sup> 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO<sub>2</sub> sowie Dec-1-en oder ASA<sup>®</sup>-3 der Fa. Shell und ARU5R<sup>®</sup> 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis<sup>®</sup> 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die

## 54

Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel IV) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

- 10 Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert. Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden Proben aus den einzelnen Reaktionsmischungen entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Beispiel 1: Synthese von Bis(pentafluorophenyloxy)methylalan (1)

- 20 5.2 ml Trimethylaluminium (2M in Exxol, 10.8 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 4.0 g (21.6 mmol) Pentafluorophenol in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40°C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Es resultiert eine farblose Lösung (0.14 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluoro-phenyloxy)methylalan.

- 19F-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -160.5 ppm (m, 4F, o- $C_6F_5$ ); -161.8 ppm (m, 2F, p- $C_6F_5$ ); -166.3 ppm (m, 4F, m- $C_6F_5$ ).

1H-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -0.4 ppm (s, 3H,  $CH_3$ ).

Beispiel 2: Synthese von Bis(pentafluorophenyloxy)ethylalan (2)

- 35 5.0 ml Triethylaluminium (2.1 M in Vasol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 4.0 g (21.0 mmol) Pentafluorophenol in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40°C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Es resultiert eine farblose Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluoro-phenyloxy)ethylalan.

- 45 19F-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -160.9 ppm (m, 4F, o- $C_6F_5$ ); -162.1 ppm (m, 2F, p- $C_6F_5$ ); -167.3 ppm (m, 4F, m- $C_6F_5$ )

55

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.5$  ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.6 ppm (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

Beispiel 3: Synthese von Bis(pentafluoroanilin)methylalan (3)

5 5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in  
40 ml Toluol vorgelegt und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung  
werden 3.8 g (21.0 mmol) Pentafluoroanilin in 40 ml Toluol über  
einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten  
bei  $-40^\circ\text{C}$  und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtem-  
10 peratur erwärmen. Es wird zwei Stunde bei Raumtemperatur nachge-  
rührt. Es resultiert eine gelbliche Lösung (0.13 M bezogen auf  
Al) von Bis(pentafluoro-anilin)methylalan.

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -162.9$  ppm (m, 4F, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ );  $-164.1$  ppm (m, 2F,  
15 p- $\text{C}_6\text{F}_5$ );  $-171.3$  ppm (m, 4F, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.4$  ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.6 ppm (s, 1H, NH).

Beispiel 4: Synthese von Bis(bis(pentafluorophenyl)methylenme-  
20 thylan (4)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in  
40 ml Toluol vorgelegt und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung  
werden 7.6 g (21.0 mmol) Bis(pentafluorophenyl)carbinol in 40 ml  
25 Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt  
15 Minuten bei  $-40^\circ\text{C}$  und läßt anschließend die Reaktionslösung  
auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird zwei Stunde bei Raumtempera-  
tur nachgerührt. Es resultiert eine gelbliche Lösung (0.13 M be-  
zogen auf Al) von Bis(bis(pentafluorophenyl)methylenmethylalan.

30  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -140.6$  ppm (m, 4F, o- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ );  $-151.7$  ppm (m,  
2F, p- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ );  $-159.5$  ppm (m, 4F, m- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.2$  ppm (s, 1H, CH).

35

Beispiel 5: Synthese von Bis(bis(3,5 trifluoromethyl)anilin)me-  
thylan (5)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in  
40 40 ml Toluol vorgelegt und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung  
werden 4.8 g (21.0 mmol) 3,5 Bis(trifluoromethyl)anilin in 40 ml  
Toluol über einen Zeitraum von 45 Minuten zugetropft. Man rührt  
15 Minuten bei  $-40^\circ\text{C}$  und läßt anschließend die Reaktionslösung  
auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird vier Stunde bei Raumtempera-  
45 tur nachgerührt. Die leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte

56

abfiltriert. Es resultiert eine gelbliche klare Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis(bis(3,5 trifluoromethyl)anilin)methyalan.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -61.5$  ppm (s, 12F,  $\text{CF}_3$ ).

5

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.5$  ppm (s, 1H, NH), 6.3 ppm (s, 2H, Ar-H), 7.2 ppm (s, 1H, Ar-H).

Beispiel 6: Synthese von Bis(nonanfluorodiphenyloxy)methyalan

10 (6)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung werden 7.0 g (21.0 mmol) Nonafluorodiphenyl-1-ol in 40 ml Toluol  
15 über einen Zeitraum von 40 Minuten zugetropft. Man rührt 30 Minuten bei  $-40^\circ\text{C}$  und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird einer Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte abfiltriert. Es resultiert eine klare Lösung (0.13 M bezogen auf  
20 Al) von Bis(nonanfluorodiphenyloxy)methyalan.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -134.0$  ppm (m, 2F, 2,2'-F);  $-137.2$  ppm (m, 2F, 3, 3'-F);  $-154.6$  ppm (m, 2F, 4, 4'-F);  $157.0$  ppm (m, 1F, 6-F);  $161.7$  (m, 2F, 5, 5'-F).

25

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.3$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Allgemeine Beschreibung der Trägerung, Katalysatorherstellung und Polymerisationsdurchführung

30

A) Trägerung:

14.0 g  $\text{SiO}_2$  (XPO 2107, Fa. Grace, getrocknet bei  $600^\circ\text{C}$  im Argonstrom) werden in 20 ml Toluol vorgelegt, 2.6 ml N,N-Dimethylanilin (20.80 mmol) zugetropft und zwei Stunden bei Raumtemperatur  
35 gerührt. Anschließend werden bei  $0^\circ\text{C}$  20.80 mmol des entsprechenden Cokatalysators, gelöst in 40 ml Toluol, zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Suspension zwei Stunden bei dieser Temperatur. Die entstandene bläuliche Suspension wird  
40 abfiltriert und der Rückstand mit 50 ml Toluol und anschließend mit dreimal 100 ml n-Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es resultiert das geträgerte Cokatalysatorsystem welches ausgewogen wird.

45 B) Herstellung des Katalysatorsystems

## 57

Zu einer Lösung von 50 mg (80  $\mu\text{mol}$ ) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 50 ml Toluol werden 0.30 ml Trimethylaluminium (20% ig in Exxol, 700  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben und die Lösung 1.5 Stunden bei RT gerührt. Anschließend werden 5 960  $\mu\text{mol/g}$   $[\text{SiO}_2]$  des unter A Trägerung hergestellten Cokatalysators portionsweise zugegeben. Die Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach entfernt man das Lösemittel im Öl-pumpenvakuum. Es resultiert ein hellrotes freifließendes Pulver.

## 10 Beispiel 4

## Polymerisation

Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wird die entsprechende Menge des unter B hergestellten geträgerten Katalysatorsystems (6  $\mu\text{mol}$  Metallocen) in 30 ml Exxol resuspendiert.

Parallel dazu wird ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propen befüllt. Dann wurden 0.5 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm<sup>3</sup> Exxol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysatorsuspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer.

30

## Polymerisationsergebnisse

35	Getr. Katalysatorsystem hergestellt aus Beispiel:	1	2	3	4	5	6
	Metallocenmenge [mg]	50	50	50	50	50	50
40	Metallocen (mmol)	80	80	80	80	80	80
	Cokatalysator (mmol)	960	960	960	960	960	960
45	Einwaage $\text{SiO}_2$ [g]	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
	Auswaage $\text{SiO}_2$ [g]	19.95	19.28	19.46	23.60	21.49	23.49

58

	Einwaage geträgerter Cokatalysator [mg]	923	1074	1000	1074	893	997
5	Auswaage Katalysa- tor-system [mg]	975	1124	1050	1124	943	1047
10	Einwaage Katalysa- tor-system für Poly- meri-sation [mg] [6 mmol Metallocen]	73	85	79	85	71	79
15	Dauer (min)	60	60	60	60	60	60
	PP (kg)	0.622	0.480	0.484	0.589	0.281	0.589
	Aktivität 1)	166	128	129	157	75	157

20 1) Aktivität: kg (PP) / g Metallocen x h

25

30

35

40

45

## Patentansprüche:

1. Katalysatorsystem enthaltend

5

A) mindestens ein Metallocen,

B) mindestens eine Lewis Base der Formel I

10



worin

15

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$  Alkyl-,  $C_1$ - $C_{20}$  Halogenalkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$  Aryl-,  $C_6$ - $C_{40}$  Halogenaryl-,  $C_7$ - $C_{40}$  Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{40}$  Arylalkyl-Gruppe ist und zwei Reste oder alle drei Reste  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  über  $C_2$ - $C_{20}$  Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können,

20

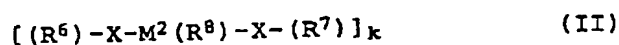
$M^1$  ist ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Stickstoff oder Phosphor

25

C) mindestens einen Träger

D) und mindestens eine Organobor- oder Organoaluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II

30



worin

35

$R^6$ ,  $R^7$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenalkylaryl oder eine  $SiR_3^9$ -Gruppe bedeutet,

40

wobei  $R^9$  eine borfreie  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenalkylaryl sein kann,

45

## 60

- 5  $R^8$  kann gleich oder verschieden zu  $R^6$  und  $R^7$ , ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenalkylaryl oder eine  $OSiR^9_3$ -Gruppe bedeutet,
- 10  $X$  gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV, V oder VIA des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe bedeutet,
- 15  $M^2$  ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der Elemente bedeutet und
- $k$  eine natürliche Zahl von 1 bis 100 bedeutet aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist.
- 20 2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich noch eine Organometallverbindung der Formel (IV)
- $$(M^5R^{10}_p)_q \quad (IV)$$
- 25 worin
- 30  $M^5$  ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, vorzugsweise Lithium, Magnesium und Aluminium, insbesondere Aluminium, ist
- $R^{10}$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Aryl-alkyl oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkyl-aryl-Gruppe, bedeutet,
- 35  $p$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 und
- $q$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, enthält.
- 40 3. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 oder 2.
- 45 4. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung eines Polyolefins.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 00/03263

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J31/22 B01J31/14 C08F4/642 C08F110/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 781 783 A (BASF AG) 2 July 1997 (1997-07-02) abstract page 8, line 29 - line 49 page 10, line 7 - line 12 page 11 -page 13; example 14; table 1	1-4
X	WO 96 23005 A (GRACE W R & CO) 1 August 1996 (1996-08-01) examples 3,6	1-4
X	WO 96 04319 A (WALZER JOHN FLEXER JR ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application examples 3-20	1,3,4

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August 2000

Date of mailing of the international search report

30/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6816 Patentstein 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamb, V

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.  
PCT/EP 00/03263

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 619 326 A (TOSOH CORP) 12 October 1994 (1994-10-12) example 14 page 8, line 10 - line 24	1-4
P,X	DE 198 28 271 A (ELENAC GMBH) 30 December 1999 (1999-12-30) examples 1-3	1,3,4
P,X	DE 197 57 540 A (HOECHST AG) 24 June 1999 (1999-06-24) examples 1,2	1,3,4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Patent Application No

PCT/EP 00/03263

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0781783	A	02-07-1997	DE 59602084 D	08-07-1999
			ES 2135157 T	16-10-1999
			JP 9291107 A	11-11-1997
			US 5908903 A	01-06-1999
WO 9623005	A	01-08-1996	US 5939347 A	17-08-1999
			AU 4701796 A	14-08-1996
			EP 0805824 A	12-11-1997
WO 9604319	A	15-02-1996	US 5643847 A	01-07-1997
			AU 687231 B	19-02-1998
			AU 3204695 A	04-03-1996
			BR 9508487 A	30-12-1997
			CA 2195879 A	15-02-1996
			CN 1157623 A	20-08-1997
			CZ 9700285 A	16-07-1997
			EP 0775164 A	28-05-1997
			JP 10503798 T	07-04-1998
			NO 970409 A	19-03-1997
			PL 318432 A	09-06-1997
			US 5972823 A	26-10-1999
EP 0619326	A	12-10-1994	JP 2988222 B	13-12-1999
			JP 7118319 A	09-05-1995
			DE 69403928 D	31-07-1997
			DE 69403928 T	18-12-1997
			JP 2988244 B	13-12-1999
			JP 7196722 A	01-08-1995
DE 19828271	A	30-12-1999	AU 4608899 A	10-01-2000
			WO 9967302 A	29-12-1999
DE 19757540	A	24-06-1999	WO 9933881 A	08-07-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

in nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03263

## A. KLASSTZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J31/22 B01J31/14 C08F4/642 C08F110/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 781 783 A (BASF AG) 2. Juli 1997 (1997-07-02) Zusammenfassung Seite 8, Zeile 29 - Zeile 49 Seite 10, Zeile 7 - Zeile 12 Seite 11 -Seite 13; Beispiel 14; Tabelle 1	1-4
X	WO 96 23005 A (GRACE W R & CO) 1. August 1996 (1996-08-01) Beispiele 3,6	1-4
X	WO 96 04319 A (WALZER JOHN FLEXER JR ; EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 3-20	1,3,4
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Sitares Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. August 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

30/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentkan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 681 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamb, V

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Sonstiges Abkürzzeichen

PCT/EP 00/03263

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 619 326 A (TOSOH CORP) 12. Oktober 1994 (1994-10-12) Beispiel 14 Seite 8, Zeile 10 - Zeile 24	1-4
P,X	DE 198 28 271 A (ELENAC GMBH) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) Beispiele 1-3	1,3,4
P,X	DE 197 57 540 A (HOECHST AG) 24. Juni 1999 (1999-06-24) Beispiele 1,2	1,3,4

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Klassifiz. Altkennzeichen  
PCT/EP 00/03263

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0781783 A	02-07-1997	DE 59602084 D	08-07-1999
		ES 2135157 T	16-10-1999
		JP 9291107 A	11-11-1997
		US 5908903 A	01-06-1999
WO 9623005 A	01-08-1996	US 5939347 A	17-08-1999
		AU 4701796 A	14-08-1996
		EP 0805824 A	12-11-1997
WO 9604319 A	15-02-1996	US 5643847 A	01-07-1997
		AU 687231 B	19-02-1998
		AU 3204695 A	04-03-1996
		BR 9508487 A	30-12-1997
		CA 2195879 A	15-02-1996
		CN 1157623 A	20-08-1997
		CZ 9700285 A	16-07-1997
		EP 0775164 A	28-05-1997
		JP 10503798 T	07-04-1998
		NO 970409 A	19-03-1997
		PL 318432 A	09-06-1997
		US 5972823 A	26-10-1999
EP 0619326 A	12-10-1994	JP 2988222 B	13-12-1999
		JP 7118319 A	09-05-1995
		DE 69403928 D	31-07-1997
		DE 69403928 T	18-12-1997
		JP 2988244 B	13-12-1999
		JP 7196722 A	01-08-1995
DE 19828271 A	30-12-1999	AU 4608899 A	10-01-2000
		WO 9967302 A	29-12-1999
DE 19757540 A	24-06-1999	WO 9933881 A	08-07-1999